



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁷ : C09C 1/30, C09D 5/08	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 00/69976 (43) Date de publication internationale: 23 novembre 2000 (23.11.00)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR00/01286 (22) Date de dépôt international: 12 mai 2000 (12.05.00) (30) Données relatives à la priorité: 99/06110 12 mai 1999 (12.05.99) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): UNIVERSITE DE FRANCHE-COMTE [FR/FR]; 16, route de Gray, F-25030 Besançon Cedex (FR). (72) Inventeur; et (75) Inventeur/Déposant (US seulement): PERSELLO, Jacques [FR/FR]; 6, rue de Lavaux, F-25320 Rancenay (FR). (74) Mandataire: BALLOT, Paul; Cabinet Ballot-Schmit, 7, rue Le Sueur, F-75116 Paris (FR).		(81) Etats désignés: AU, BR, CA, IL, JP, NO, US, brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i> <i>Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues.</i>
(54) Title: SILICA SOL, COMPOSITION CONTAINING THE SAME, METHOD FOR TREATING SAID SILICA SOL AND USES THEREOF (54) Titre: SOL DE SILICE, COMPOSITION LE COMPRENANT, PROCEDE DE TRAITEMENT ET SES UTILISATIONS (57) Abstract <p>The invention relates to a novel silica sol, to a composition containing said silica sol, to a method for treating the silica sol and to various uses thereof. The silica sol is surface-treated by grafting and/or by adsorption of at least one organic molecule and/or by doping with at least one doping agent, said sol comprising silica nanoparticles whose average size is between 3 and 50 nm. Said particles are monodispersed in a liquid phase and are present in a concentration greater than or equal to 5 % and preferably greater than or equal to 10 %.</p> (57) Abrégé <p>La présente invention se rapporte à un nouveau sol de silice, à une composition le comprenant, à un procédé de traitement ainsi qu'à différentes utilisations. Le sol de silice est traité en surface par greffage, et/ou par adsorption d'au moins une molécule organique et/ou par dopage avec au moins un agent dopant, ledit sol comprenant des nanoparticules de silice d'une taille moyenne comprise entre 3 et 50 nm, lesdites particules étant monodispersées dans une phase liquide, et étant présentes en une concentration supérieure ou égale à 5 % et de préférence supérieure ou égale à 10 %.</p>		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

SOL DE SILICE, COMPOSITION LE COMPRENANT, PROCEDE DE
TRAITEMENT ET SES UTILISATIONS

La présente invention se rapporte à un sol de silice, à une composition et à un pigment le
5 comprenant, à un procédé de traitement de surface ainsi qu'à différentes utilisations de ce sol.

Il est actuellement déjà bien connu d'utiliser des pigments anticorrosion du métal par exemple du type phosphate de zinc, triphosphate d'aluminium, silicate
10 de calcium, silicate de zinc, dans des compositions de peinture.

De tels pigments présentent le principal inconvénient de libérer les substances actives qu'ils contiennent, à n'importe quel endroit de la surface sur
15 laquelle ils sont appliqués. Une telle libération entraîne par conséquent une protection inégale du support vis-à-vis de la corrosion. Ces pigments présentent encore comme inconvénient de ne pas pouvoir être utilisés sur tout type de support métallique. Leur
20 application pose en outre le problème d'être spécifique à la nature du support.

Il est encore connu d'incorporer des pigments sous forme de silice précitée ou sous forme de gel de silice dans des compositions de peinture. Mais ces silices
25 présentent l'inconvénient de se disperser à des tailles supérieures à 0,2 μ m. Le procédé de fabrication de ces sols de silice aqueux concentré constitué de nanoparticules est notamment connu du document US 4 410 405.

30 Aussi il subsiste le besoin de disposer d'un nouveau sol de silice ayant des propriétés anticorrosives efficaces et générales, applicable sur tout type de support métallique peint ou non, éventuellement zingué ou chromaté, pouvant être

facilement incorporé dans des compositions d'émulsion par exemple de type peinture, et pouvant libérer progressivement les substances actives uniquement sur les endroits fragilisés à protéger ou à réparer.

5 L'invention a donc pour objet un sol de silice, comprenant des nanoparticules de silice d'une taille moyenne comprise entre 3 et 50 nm, traité en surface par greffage et/ou par adsorption d'au moins une molécule organique, et/ou par dopage avec au moins un
10 agent dopant, caractérisé en ce que la molécule organique est choisie parmi les amines, les polyamines, les amines quaternaires, les amino silanes, les silanes, les phosphonates, les diamines, les polyamines, les polyacrylates, les acides, les
15 diacides, les triacides, les polyacides, les hydroxyacides organiques, les polyvinylalcools, le polyoxyéthylène, les polymères conducteurs, les dérivés de silanes de formules générales suivantes :

- (I) $X-R-Si(Y)_3$,
(II) $X-R-Si(Y)_2 R'$, ou
(III) $X-R-Si(R'R'') Y$

Où,

20 - X est un groupement choisi parmi les groupements vinyl, méthacrylate, méthyl, phosphate, proton, quand R est une chaîne carbonée du type $-(CH_2-)_n$ - où n est un entier compris entre 1 et 20,

- X est un groupement choisi par les groupements
25 amines, époxy, polysulfure, mercapto quand R est une chaîne carbonée du type $-(CH_2-)_n$ - où n est égale à 19 ou 20,

- R'R'' sont indépendamment l'un de l'autre choisis
30 parmi un proton, un hydroxyde, un ester, un éther ou une chaîne hydrocarbonée du type $-(CH_2-)_n$ - où n est un entier compris entre 1 et 20,

et les mélanges de tous ces constituants, les dites nanoparticules étant présentes en une concentration supérieure ou égale à 5% et de préférence supérieure ou égale à 10%.

5 Le sol selon l'invention présente l'avantage de pouvoir être fabriqué facilement et rapidement, de pouvoir augmenter la résistance des pièces métalliques non peintes et non traitées vis-à-vis de la corrosion lorsque ces pièces sont recouvertes d'une composition
10 comprenant le sol selon l'invention, et de pouvoir remplacer tout ou partie de la couche de chromatation de pièces en zinc.

Un autre avantage du sol selon l'invention est qu'il comprend de nouveaux sites du fait de la
15 modification de sa surface, qui sont inexistants sur un sol de silice non traité.

En effet, on peut par exemple créer des sites positifs par l'ajout de cation, tel que des ions aluminium, on peut contrôler le rapport sites
20 négatifs/sites positifs, on peut créer des sites acides ou basiques. Ces nouveaux sites sont susceptibles de pouvoir former des liaisons de nature covalente, hydrogène ou ionique.

Enfin le sol de l'invention présente encore comme
25 autres avantages de permettre une meilleure fixation de résines sur les atomes de silice, de permettre une meilleure compatibilité des atomes de silice vis-à-vis d'autres ingrédients d'une composition, de faciliter la dispersion d'atomes de silice lorsqu'ils sont mis au
30 contact de polymères ou de solvants, de montrer de meilleures qualités fixation sur des métaux ayant déjà subi un prétraitement, et enfin de permettre une meilleure fixation sur l'acier, d'une composition de peinture comprenant le sol de l'invention.

Le mécanisme du processus anticorrosion est basé sur un mécanisme d'échange d'ion entre les ions présents sur la surface du métal et les ions fixés sur le support de silice amorphe et poreux, de manière à
5 protéger la surface du métal. De façon préférée, cette échange ionique s'effectue avec des ions calcium ou encore avec des silanes fonctionnalisées, avec des dérivés des amines, ou avec des phosphates, qui présentent tous de bons résultats de protection de
10 métaux vis-à-vis de la corrosion.

la molécule organique, qui est greffée et/ou adsorbée sur le sol de silice peut être choisie parmi les amines, les polyamines, les amines quaternaires, les amino silanes, les silanes, les phosphonates, les
15 diamines, les polyamines, les polyacrylates, les acides, les diacides, les triacides, les polyacides, les hydroxy-acides organiques, les polyvinylalcools, le polyoxyéthylènes, les polymères conducteurs tels que le polyortho-toluidine, la polyaniline, le polythiophène,
20 le polypyrrole, ainsi que les sels de ces polymères conducteurs (par exemple de type chlorure ou sulfate), les dérivés de silanes de formules générales suivantes:

- (I) $X-R-Si(Y)_3$,
(II) $X-R-Si(Y)_2 R'$, ou
(III) $X-R-Si(R'R'')Y$

Où

25 X est un groupement choisi parmi les groupements amine, hydroxyde, époxy, vinyl, polysulfure, méthacrylate, métyl, fluorure, mercapto, phosphate, proton,

Y est un groupement choisi parmi les groupements éthoxy, méthoxy, chloro,

30 R est une chaîne carbonée du type $-(CH_2)_n-$ où n est un entier compris entre 1 et 20,

R et R" sont indépendamment l'un de l'autre choisis parmi un proton, un hydroxyde, un ester, un éther ou une chaîne hydrocarbonée du type $-(-CH_2-)_n-$ où n est un entier compris entre 1 et 20.

et les mélanges de tous ces constituants.

L'agent dopant le sol de silice peut se présenter sous forme d'inclusion ou de solution solide, et peut être choisi parmi les sels de cations monovalents, de cations divalents, de cations trivalents, de cations quadrivalents sous leur forme chlorure, nitrate, sulfate, phosphate, phosphonate, silicate, hydroxyde, oxyde, acétate ou gluconate, et leurs mélanges.

De préférence, l'agent dopant est présente en une quantité inférieure à 10% en poids par rapport au poids total de la silice.

De façon préférée, le sol de silice ne comprend aucun agent dopant.

Le sol selon l'invention permet d'empêcher et/ou d'inhiber tout type de corrosion métallique. Il est rappelé que la corrosion d'un métal est une processus complexe qui met en jeu plusieurs réactions électrochimiques et chimiques.

Quatre opérations bien distinctes permettent d'expliquer ce processus.

Il y a tout d'abord la dissolution du métal par son oxydation au niveau d'un site anionique, suivi de la réduction d'une espèce oxydante en solution au voisinage d'un site cathodique sur le métal, puis la migration des ions en solution de façon à assurer la neutralité électrique du système, et enfin le transfert d'électrons au sein du métal entre les sites anodiques et cathodiques. Pour inhiber la corrosion, il suffit de bloquer une de ces quatre étapes, ce que réalise le sol

de l'invention en agissant sur au moins l'une d'entre elles. En s'adsorbant sur les sites actifs du métal, siège des réactions de corrosion, le sol inhibe ou ralentit le démarrage du processus de corrosion. Au cours d'une des étapes de corrosion, le sol de l'invention peut stopper la corrosion en jouant le rôle d'anode soluble (dans le cas du traitement du sol par le zinc), ou apporter des cations, tels que des ions calcium, magnésium, aluminium pour former une couche passivante ou encore bloquer les étapes de la corrosion du fait de la présence d'inhibiteurs de la corrosion qui ont été adsorbés sur le sol, tels que des phosphates, des amines, des silanes.

L'échange d'ion avec le calcium est le processus le plus couramment utilisé pour inhiber la corrosion. Le sol de l'invention permet également de fournir de très bons résultats lorsqu'il est traité en surface avec un silane fonctionnalisé, avec au moins un dérivé d'amine ou avec un phosphate. La qualité du résultat obtenu est fonction à la fois de la nature du support métallique sur lequel le sol est appliqué, ainsi que de la nature de la corrosion.

La phase liquide du sol de l'invention peut comprendre des anions et des cations libres en une concentration inférieure à ou égale à 0,05mol/l et de préférence inférieure ou égale à 0,005mol/l. De préférence, le pH du sol de l'invention est compris entre 3 et 11.

Le sol peut se définir au moyen de caractéristiques qui sont la translucidité, la conductivité, et la concentration en silice.

La translucidité du sol est de préférence supérieure ou égale à 95% et plus préférentiellement

supérieure ou égale à 98%, avec une transmission de lumière comprise entre 400 et 650nm.

La conductivité du sol peut être comprise entre 100 et 500 μ S/cm, lorsqu'il comprend une concentration
5 en silice de 10%.

Le sol de l'invention peut avoir une concentration en silice comprise entre 1 et 300g/l.

Le sol de l'invention présente une dispersion de silice nanométrique de polydispersité réduite.

10 Deux autres objets de l'invention sont un pigment anticorrosion et, une composition comprenant chacun au moins un sol de silice selon l'invention tel que défini précédemment.

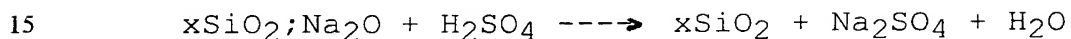
La composition peut, en outre, comprendre au moins
15 un additif choisi parmi les latex tels que les styrènes acrylates, les styrènes butadiènes, les acétates de vinyle, les acétates de vinyle modifiés ester maléïque ou alcool polyvinylique commercialisé sous la marque RHODOPAS par la Société RHODIA, les alkylsiliconates
20 tels que le méthylpropylsiliconate de potassium commercialisé par la Société Wacker, les copolymères poly(oxyéthylène)polyoxypropylène vendu sous la marque SYNPERONIC PE 135 par la Société ICI, les tensioactifs cationiques (vendu sous la marque ARQUAD par la Société
25 AKZO NOBEL), les tensioactifs anioniques (laurylsulfate), les tensioactifs non ioniques (Triton X100), les amphotères (Reweteric AMB 13 de Witco), les émulsions polyéthylène, le PTFE (polytétrafluoroéthylène), les silicones, les polymères
30 hydrosolubles tels que les gommes xanthan (Rhodopol de Rhodia), les hydroxy- et carboxy- méthylcelluloses (Natrosol de Hercules), les résines silicones (Rhodorsil de Rhodia), les résines époxyesters (Résidorl de VWE37L de Hoechst), les polyesters, les

alkydes, les polyuréthanes, les polyols (alcools polyvinyliques, polyéthylèneglycol, polypyrolidone). Cet additif peut être présente en une quantité allant de 0,01 à 10% en poids par rapport au poids total de la composition.

Le sol peut être présent dans la composition en une quantité allant de 0,1 à 5% en poids par rapport au poids total de la composition.

Le sol tel que défini précédemment peut être préparé selon le mode opératoire suivant classique connu qui comprend quatre étapes.

Ce mode opératoire permet de réaliser la synthèse de silice selon la réaction chimique connue suivantes :



Dans une première étape, on fabrique tout d'abord un pied de cuve par ajout de silicate, d'eau déionisée et d'acide pour obtenir des particules de silice. La quantité en silicate dans le pied de cuve peut soit, être égale à la quantité totale engagée dans la réaction soit, n'en représenter qu'une partie. La concentration en silice dans le pied de cuve initial peut être inférieure à 100g/l, de façon préférée inférieure à 20g/l lorsqu'on utilise comme agent acidifiant une résine cationique seule, et de préférence inférieure à 2g/l lorsqu'on utilise comme agent acidifiant un acide minéral.

Lors de cette étape, on contrôle régulièrement différents paramètres, tels que la température, la concentration en silice, le pH, le taux de neutralisation. La température peut varier de 20° à 95°C. Le contrôle de la concentration en nombre de

particules permet par conséquent le contrôle de la taille finale des particules en silice.

Dans une seconde étape, on ajoute sur les particules de silice un agent acidifiant de façon à
5 augmenter la concentration en silice et la taille des particules de silice. L'ajout de l'agent acidifiant entraînant une baisse du pH, se fait jusqu'à ce qu'on atteigne un pH égale à au moins 8, mais généralement compris entre 9 et 11.

10 Une fois que cette valeur de pH est atteinte, et lorsque le pied de cuve ne comprend qu'une partie de la quantité totale de silice engagée dans la réaction chimique, on effectue un ajout complémentaire et simultanée d'agent acidifiant et de la quantité de
15 silicate restante.

Le choix du silicate se fait d'une manière bien connue en soi. On peut utiliser toutes les formules courantes de silicates, tels que les métasilicates, les disilicates, et plus avantageusement les silicates de
20 métal alcalin tels que le silicate de sodium, le silicate de potassium. Dans le cas où on utilise, le silicate de sodium, ce dernier présente un rapport pondéral $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ compris entre 2 et 4, et plus particulièrement entre 3 et 3,8.

25 Le choix de l'agent acidifiant est choisi de façon à éviter une augmentation trop importante de la concentration en sel dans le milieu réactionnel, au cours de l'acidification ou en fin d'acidification. L'agent acidifiant peut être au choix une résine
30 cationique échangeuse de cation sous sa forme protonée, ou un système acidifiant plus complexe constitué d'un acide minéral ou organique associé à une résine cationique et à une résine anionique. On peut utiliser comme acide minéral, l'acide sulfurique, l'acide

chlorhydrique, l'acide nitrique, l'acide phosphorique et leur mélange. Comme acide organique, on peut utiliser l'acide acétique, l'acide formique, l'acide carbonique et leur mélange. On peut encore utiliser
5 comme acide des résines telles que des résines de type acide faible sous forme protonée tels que des résines polystyrènes, polyacrylates ou polyméthacrylates contenant des groupements carboxyliques (vendu sous la marque IMAC HP 336 par Rohm et Haas ou DOWEC CCR3 par
10 Dow Chemical). On peut encore utiliser des résines de type acide fort, telles que les résines polystyrènes contenant des groupements sulfonates (vendu sous la marque DOWEC Marathon ou sous la marque AMBERLITE IR 120H) ou contenant des groupements phosphates (vendu
15 sous la marque DUOLITE ES).

La concentration en silice dans le mélange réactionnel final peut être inférieure à 50 g/l, de préférence inférieure à 20g/l et encore plus préférentiellement inférieure à 10g/l.

20 La concentration en sel formé dans le mélange réactionnel final, à la fin de cette seconde étape, est de préférence inférieure à 0,1 mol/l lorsqu'on utilise un acide minéral, et peut être inférieure à 0,01mol/l lorsqu'on utilise une résine cationique.

25 La réaction de synthèse, proprement dite est terminée, lorsqu'on a ajouté la totalité de silicate et l'agent acidifiant en une quantité suffisante pour atteindre une valeur de pH maximum égale à 11.

Dans une troisième et avant dernière étape, le sol
30 de silice obtenu à l'issue de l'étape précédente est tout d'abord filtré sur un tamis ayant des mailles d'environ 100µm pour enlever par exemple la résine, puis lavé pour enlever tous les sels solubles éventuellement formés lors de la synthèse qui peuvent

être par exemple du sulfate de sodium lorsqu'on utilise de l'acide sulfurique comme acidifiant. Lorsque l'agent acidifiant est une résine, il n'y a aucune formation de sel.

5 Le lavage du sol peut s'effectuer en mettant en contact le sol de silice, d'une part avec une résine cationique sous forme protonée qui permet alors de retirer les espèces cationiques solubles dans la phase aqueuse, et, d'autre part avec une résine anionique
10 sous forme hydroxyde qui permet de retirer les espèces anioniques solubles.

Pendant tout le processus de lavage, le pH est de préférence maintenu constant entre 8 et 10 de façon à éviter l'agglomération des particules. Le pH peut être
15 maintenu constant par l'addition simultanée des deux types de résines. Le pH peut également être ajusté par l'ajout supplémentaire d'une des deux résines utilisée pour le lavage. La détection de la fin du lavage peut être réalisée par la mesure de la conductivité du sol.

20 Lorsque celle-ci atteint une valeur d'environ 1mS/cm on arrête le lavage.

Le lavage peut être réalisé lorsque la concentration en silice est au maximum de 100g/l, et de préférence inférieure à 50 g/l. Le sol de silice est
25 lavé jusqu'à ce que la concentration molaire en espèces ioniques libres est au maximum de 0,01mol/l et, de préférence inférieure à 0,005 mol/l.

Selon une variante de cette étape, le lavage est réalisé par dialyse ou par filtration tangentielle en
30 maintenant le volume du sol de silice constant par l'ajout d'eau déionisée.

A la fin du lavage, il est avantageux d'ajuster le pH du sol de silice à une valeur comprise entre 2 et 11. Cet ajustement peut s'effectuer classiquement par

l'ajout de résine cationique pour diminuer le pH, ou par l'ajout d'hydroxyde alcalin (hydroxyde de sodium, hydroxyde de potassium) pour augmenter le pH.

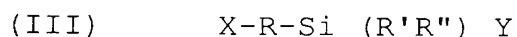
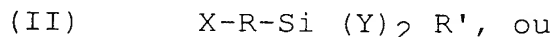
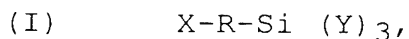
Enfin dans la dernière et quatrième étape, le sol
5 de silice est concentré sous vide, par ultrafiltration ou par filtration tangentielle de façon à libérer l'eau. Cette concentration peut s'effectuer sous pression réduite, à une température inférieure à 80°, et de préférence inférieure à 60°C. Cette évaporation
10 peut s'effectuer à une vitesse d'au moins 100g d'eau par litre de sol et par heure.

Selon une caractéristique essentielle du procédé de l'invention, le sol de silice, obtenu à l'issu des quatre étapes précédentes connues, est traité en
15 surface par greffage et/ou par adsorption d'au moins une molécule organique ou encore par dépôt de particules de sels métalliques.

Le traitement par greffage est donc effectué lorsque les résines et les sels ont tous été enlevés.
20 On effectue alors une fixation, par greffage et/ou par adsorption, de molécules organiques à l'aide d'une réaction chimique avec les sites silanols présents à la surface du sol de silice. Les liaisons formées sont de nature covalente et, sont par conséquent identifiables
25 par des techniques spectroscopiques classiques tels que l'infra-rouge, la résonance magnétique nucléaire.

La molécule organique est de préférence choisie parmi les amines, les amino silanes, les silanes, les phosphonates, les diamines, les polyamines, les
30 polyacrylates, les hydroxy-acides organiques, les polyvinylalcools, les polyoxyéthylènes, les polymères conducteurs.

La molécule organique peut encore être choisie parmi des dérivés de silanes de formules générales suivantes :



Où

5 X est un groupement choisi parmi les groupements amine, hydroxyde, époxy, vinyl, polysulfure, méthacrylate, méthyl, fluorure, mercapto, phosphate, proton,

10 Y est un groupement choisi parmi les groupements éthoxy, méthoxy, chloro,

R est une chaîne carbonée du type $-(-CH_2-)_n-$ où n est un entier compris entre 1 et 20,

15 R' et R'' sont indépendamment l'un de l'autre choisis parmi un proton, un hydroxyde, un ester, un éther ou une chaîne hydrocarbonée du type $-(-CH_2)_n-$ où n est un entier compris entre 1 et 20.

La molécule organique peut aussi être choisie parmi les mélanges de tous ces constituants.

20 Le dépôt de particules peut s'effectuer à l'issu de la dernière étape, mais avant le retrait des résines. On procède éventuellement à l'ajout supplémentaire de résine cationique de façon à diminuer le pH à une valeur comprise entre 8 et 2. Les
25 particules d'oxyde métalliques se fixent alors à la surface des particules de silice par un phénomène de co-aggrégation.

Selon la présente invention, le sol de silice peut éventuellement être dopé à l'aide d'au moins un agent
30 dopant sous forme d'inclusion ou de solution solide.

Ce traitement avec un agent dopant consiste à réaliser une co-addition de silicates, d'un acide avec l'agent dopant. L'agent dopant est incorporé dans les dernières couches de silice sous forme d'inclusion ou
5 de solution solide. L'agent dopant peut être ajouté avant la fin de la seconde étape, et peut être choisi parmi les sels de cations monovalents, de cations divalents, de cations trivalents, de cations quadrivalents, les sels pouvant être sous leur forme
10 chlorure, nitrate, sulfate, phosphate, phosphonate, silicate, hydroxyde, oxyde, acétate ou gluconate ou leurs mélanges.

L'agent dopant peut être choisi parmi l'hydroxyde de calcium, l'hydroxyde de magnésium, le sulfate
15 d'aluminium, le sulfate de zinc, le sulfate de calcium, le nitrate de cérium, l'oxyde de cérium, l'aluminate de sodium, le zincate de sodium, le phosphate de sodium, le phosphonate de sodium, et leurs mélanges.

De préférence, l'agent dopant est introduit dans
20 la dernière phase d'addition de l'acide. La concentration en poids en agent dopant est de préférence inférieure à 10% par rapport au poids de silice. L'agent dopant est de préférence introduit à un pH supérieur à 8 et de façon encore plus préférée
25 supérieure à 10.

De façon préférée, le sol de silice ne comprend aucun agent dopant.

L'agent dopant peut être présent en une quantité inférieure à 10% en poids par rapport au poids total de
30 la silice.

Le sol traité obtenu selon le procédé tel que défini précédemment, peut présenter un taux de traitement chimique compris entre 0,1 et 50%, et plus particulièrement entre 0,1 et 5%.

Les derniers objets de l'invention sont différentes utilisations de ce sol.

L'une d'elles est une utilisation du sol comme agent anticorrosion du métal. Une autre est une utilisation du sol comme initiateur d'adhésion destiné à faciliter l'adhésion d'une couche de polymère ou minérale sur un support. Une autre encore est une utilisation du sol comme matière première pour obtenir des membranes minérales de tailles de pores inférieure à 20nm. Dans ce cas, l'utilisation d'un tel sol traité selon l'invention permet d'obtenir une meilleure sélectivité des molécules à séparer, telles que des polluants, des gaz. Les membranes obtenues ainsi présentent l'avantage d'être biocompatibles et de permettre ainsi la séparation d'espèces biologiques.

L'invention a encore pour objet une utilisation du sol comme additif rhéologique dans la composition d'émulsions, telles que des suspensions, des peintures, des vernis, des enduits ou des céramiques.

Le sol est également utilisé comme charge renforçante dans les matières plastiques, telles que les élastomères, les caoutchoucs ou les silicones.

Une autre utilisation du sol de l'invention est une utilisation comme additif dans des compositions agrochimiques redispersables.

Enfin une dernière utilisation du sol de l'invention l'est comme ingrédient dans des matériaux céramiques destinés au domaine de l'optique et/ou de l'électronique.

L'invention va maintenant être décrite à l'aide des exemples qui suivent et qui sont donnés uniquement à titre illustratif.

Dans les exemples 1 à 7, l'agent acidifiant est une résine cationique.

EXEMPLE 1 : Sol de silice traité par l'acide 1-hydroxyéthylène 1, 1-diphosphonique (OH)₅P₂C₂H₃O₂

Dans une première étape on constitue un pied de cuve en introduisant dans un réacteur en acier inoxydable muni d'un système d'agitation par turbine, d'un chauffage par éléments électriques, et d'un système de régulation de température et de pH, 10400g d'eau épurée de conductivité inférieure à 5µS/cm et ayant une température égale à 25°C, et 5600g de silicate de sodium de rapport pondéral SiO₂/Na₂O égale à 3,25 et de concentration massique en silice de 260g/kg.

Dans une seconde étape, après un temps d'attente de 10 minutes, on introduit dans le milieu de réaction 6000g de suspension de résine cationique sous forme protonée à 28% d'extrait sec (de type IMAC HP 336 de ROHM ET HAAS) pour amener le pH du milieu réactionnel à un pH final de 10,8 +/-0,2. La durée de cette introduction simultanée est fixée à 30 minutes.

On obtient ainsi un sol de silice de concentration en silice d'environ 60g/kg et ayant un pH de 10,8.

On procède ensuite à une filtration du sol de silice sur une toile de nylon ayant des pores d'environ 100µm pour retirer la résine.

Dans une troisième étape, la température de réaction est portée de 25° à 70°C en 15 minutes environ. On introduit ensuite 5,1g d'acide-1-hydroxyéthylène 1,1 diphosphonique à 60% en acide (DEQUEST 2010 DE MONSATO). Le milieu réactionnel est laissé à cette température pendant 20 minutes.

Dans une quatrième étape, on refroidit le milieu à 25°C, et on introduit ensuite environ 800g de résine de type décrit précédemment. Cette addition se fait jusqu'à l'obtention d'une valeur de pH du milieu

réactionnel égale à 10,00 +/-0,1. La durée de cette introduction est fixée à environ 10 minutes. A l'issu de cette étape, on laisse le mélange réactionnel mûrir à 25°C et à un pH égale à 10 pendant 30 minutes. On
5 procède ensuite à une seconde filtration du sol de silice sur une toile de nylon ayant des pores d'environ 100µm pour éliminer la résine. On obtient alors un sol de silice transparent ayant un pH de 10 et une concentration en silice de 15g/kg.

10 A la fin de cette étape, le sol est concentré à une concentration en silice de 95g/kg par évaporation sous vide à 60°C. La durée de l'opération est de 6 heures.

EXEMPLE 2: Sol de silice traité par l'acide amino-
15 tris- méthylène-phosphonique $C_3H_{12}NO_9P_3$

On reprend le mode opératoire de l'exemple 1, dans lequel on ajoute dans la troisième étape 11,2g d'une solution aqueuse à 50% d'acide amino-tris-méthylène-phosphonique (DEQUEST 2000 de MONSATO) pour obtenir un
20 taux de greffage de 3840ppm.

EXEMPLE 3: Sol de silice traité par le
dihydrogénophosphate dihydrate de sodium

On reprend le mode opératoire de l'exemple 1, dans lequel on ajoute dans la troisième étape, 50,5g de
25 solution aqueuse à 15 % de dihydrogénophosphate dihydrate de sodium pour obtenir un taux de greffage de 5200ppm.

EXEMPLE 4: Sol de silice traité par l'acide
polyphosphate ($H_{n+2}P_nO_{3n+1}$)

30 On reprend le mode opératoire de l'exemple 1, dans lequel on ajoute dans la troisième étape, 46,6g d'une solution aqueuse à 10% d'acide polyphosphorique pour obtenir un taux de greffage de 3200ppm.

EXEMPLE 5: Sol de silice traité par le sol de potassium de l'ester phosphorique

On reprend le mode opératoire de l'exemple 1, dans lequel on ajoute à la fin de l'étape 4, 3,2g de sel de potassium d'un ester phosphorique (Atlas G2203 de ICI Surfactants) pour obtenir un taux de greffage de 3840ppm. Le sol est ensuite concentré à une concentration en silice de 95g/kg par évaporation sous vide à 60°C.

10 EXEMPLE 6: Sol de silice traité par le tétraméthylammonium hydroxyde

On reprend le mode opératoire de l'exemple 1, dans lequel on ajoute à la fin de l'étape 4, 8,7g de solution aqueuse à 25% de tétraméthylammonium hydroxyde pour obtenir un taux de greffage de 1500ppm. Le sol est ensuite concentré à une concentration en silice de 95g/kg par évaporation sous vide à 60°C.

EXEMPLE 7: Sol de silice traité par le 3-aminopropyl-triéthoxysilane

20 On reprend le mode opératoire de l'exemple 1, dans lequel le sol de silice, obtenu à l'issue de l'étape 4, ayant un pH égale à 10 et une concentration en silice de 15g/kg, est transféré dans un réacteur muni d'un système de dispersion à grande vitesse (10000t/min) excentré (pales défloculeuse à dents), ayant quatre
25 pales et une hélice centrée tournant à 300t/min. On ajout à 20°C et en 10 minutes, 223g d'une solution aqueuse contenant 11,65g de 3-aminopropyl-triéthoxysilane (A1100 de WITCO) et 9,71 g d'acide
30 acétique pure. On laisse vieillir le mélange pendant 30 minutes. Après un temps de mûrissement de 15 minutes, le sol est ensuite concentré à une concentration en silice de 95g/kg par évaporation sous vide à 60°C.

Dans les exemples 8 à 11, l'agent acidifiant est l'acide sulfurique.

EXEMPLE 8: Synthèse du sol de silice

Dans une première étape, on introduit 8137g d'eau
5 épurée de conductivité inférieure à 5 μ S/cm dans un réacteur en acier inoxydable muni d'un système d'agitation par turbine, d'un chauffage par éléments électriques, et d'un système de régulation de température et de pH. On chauffe l'ensemble à une
10 température égale à 60°C. On introduit ensuite en 15 minutes, à une température constante de 60°C et sous agitation constante 220t/min, 902g de silicate de sodium ayant un rapport pondéral SiO₂/Na₂O égale à 3,25 et ayant une concentration massique en silice de
15 50g/kg.

Dans une seconde étape, la température de réaction est portée de 60°C à 90°C en 15 minutes environ, puis maintenue à 90°C jusqu'à la fin de la réaction. On introduit ensuite conjointement dans le milieu de
20 réaction 7648g de silicate du type décrit précédemment et environ 6170g d'acide sulfurique dilué de concentration en acide égale à 29g/kg. Cette introduction simultanée d'acide et de silicate est réalisée de manière telle que le pH du milieu de
25 réaction soit constamment égale à 9 +/-0,1, et la température égale à 90°C. La durée de cette introduction simultanée est fixée à 90 minutes. Après introduction de la totalité du silicate, on laisse le mélange réactionnel mûrir à 90°C, à un pH de 9, pendant
30 30 minutes. Le milieu réactionnel est refroidi à 25°C. On obtient alors un sol de silice de concentration en silice de 18,71g/kg et de pH de 10,5.

Dans une troisième étape, le sol de silice est ensuite lavé à pH constant de 10,5 par ajout simultané

de suspension de résines cationiques sous forme protonée et de résines anioniques sous forme hydroxyde ayant une concentration respective de 50% dans le milieu réactionnel et, sous une agitation de 200t/min.

5 Cette introduction simultanée de dispersion de résines actioniques et de résines anioniques est réalisée de manière telle que le pH du milieu de réaction soit constamment égale à 10,00 +/-0,1. Cette addition simultanée se fait jusqu'à l'obtention d'une valeur de

10 conductivité du sol inférieure à 1µS/cm. La durée de l'opération de lavage est de 30 minutes. On procède par la suite à une introduction complémentaire de résines cationiques pour amener le pH du sol de silice à une valeur de 8,5, et on laisse le mélange ainsi obtenu au

15 repos pendant 60 minutes. Le mélange constitué de la résine et du sol de silice ainsi formé est ensuite filtré une première fois sur filtre ayant une porosité égale à 100µm. On réalise ensuite une seconde filtration du sol sur un filtre de porosité inférieure

20 à 10µm. On obtient alors un sol de silice transparent ayant un pH de 8,5 et une concentration en silice de 15g/kg.

Dans une quatrième étape, le sol est enfin concentré en silice à 150g/kg par évaporation sous vide

25 à 60°C. La durée de l'opération dure environ 6 heures.

EXEMPLE 9: Sol de silice traité par dopage au calcium

On reprend le mode opératoire de l'exemple 8 en modifiant la seconde étape selon les termes suivants.

30 La température de réaction est ensuite portée de 60° à 90°C en 15 minutes environ, puis maintenue à 90°C jusqu'à la fin de la réaction. On introduit ensuite conjointement dans le milieu réactionnel 6900g de silicate de sodium et environ 5629g d'acide sulfurique

dilué de concentration en acide égale à 29g/kg. Cette introduction simultanée d'acide et de silicate est réalisée de manière telle que le pH du milieu de réaction soit constamment égale à 9,00 +/-0,1 et la
5 température égale à 90°C. La durée de cette introduction simultanée est fixée à 75 minutes.

On introduit ensuite conjointement dans le milieu réactionnel 750g de silicate de sodium, 276g de lait de chaux de concentration en Ca(OH)_2 de 20,12g/kg et,
10 environ 685g d'acide sulfurique.

Cette opération est réalisée de manière telle que le pH du milieu de réaction soit constamment égale à 9,00 +/-0,1. La durée de cette introduction simultanée est fixée à 10 minutes.

15 Après la réalisation du dopage, on laisse mûrir le mélange réactionnel à 90°C et à un pH égale à 9 pendant 30 minutes. Après refroidissement à 25°C, on obtient ainsi un sol de silice de concentration en silice de 18,21g/kg et ayant un pH de 10,5. On reprend ensuite
20 les étapes 3 et 4 de l'exemple 8 pour obtenir un sol de silice traité au calcium.

EXEMPLE 10: Sol de silice traité par dopage au zinc

Dans un réacteur en acier inoxydable muni d'un
25 système d'agitation par turbine, d'un chauffage par éléments électriques, et d'un système de régulation de température et de pH, on introduit 8200g d'eau épurée ayant une conductivité inférieure à 5µS/cm et ayant une température égale à 60°C. On introduit ensuite en 15
30 minutes à une température constante de 60°C et sous agitation constante de 220t/min, 900g de silicate de sodium ayant un rapport pondéral $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ égale à 3,25 et une concentration massique en silice de 50g/kg. La température de réaction est ensuite portée de 60°C à

90°C en 15 minutes environ, puis maintenue à 90°C jusqu'à la fin de la réaction.

On introduit ensuite conjointement dans le milieu réactionnel 6500g de silicate de sodium et environ
5 5358g d'acide sulfurique dilué de concentration en acide égale à 29g/kg. Cette introduction simultanée d'acide et de silicate est réalisée de manière telle que le pH du milieu de réaction simultanée est fixée à 70 minutes. On introduit ensuite conjointement dans le
10 milieu réactionnel 3253g de silicate de sodium, 1164g d'une solution de sulfate de zinc de concentration en ZnSO_4 , égale à 20g/kg et environ 2462g d'acide sulfurique. Le débit d'acide sulfurique est ajusté de manière telle que le pH du milieu réactionnel soit
15 constamment égale à 9 +/-0,1. La durée de cette introduction simultanée des 3 réactifs est fixée à 35 minutes. Après la fin de l'opération de dosage, on laisse le mélange réactionnel mûrir à 90°C et à un pH de 9 pendant 30 minutes. Après refroidissement à 25°C,
20 on obtient ainsi un sol de silice de concentration en silice de 19,14g/kg et ayant un pH de 10,5.

On reprend ensuite les étapes 3 et 4 de l'exemple 8 pour obtenir un sol de silice traité au zinc.

25 EXEMPLE 11: Sol de silice traité par dopage au cérium

Dans un réacteur en acier inoxydable muni d'un système d'agitation par turbine, d'un chauffage par éléments électriques, et d'un système de régulation de température et de pH, on introduit 10000g d'eau épurée
30 de conductivité inférieure à 5pS/cm et ayant une température égale à 90°C.

On introduit ensuite en 15 minutes à une température constante de 90°C et sous agitation constante à 220t/min, 600g de silicate de sodium ayant

un rapport pondérale $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ égale à 3,34 et ayant une concentration massique en silice de 35g/kg.

La température de réaction est maintenue à 90°C jusqu'à la fin de la réaction. On introduit ensuite conjointement dans le milieu réactionnel 6500g de silicate de sodium et environ 6523g d'acide sulfurique dilué ayant une concentration en acide égale à 16g/kg. Cette introduction simultanée de l'acide et du silicate de sodium est réalisée de manière telle que le pH du milieu réactionnel soit constamment égale à 9,1+/-0,1. La durée de cette introduction simultanée est fixée à 70 minutes.

On introduit ensuite conjointement dans le milieu réactionnel 163g de silicate de sodium et 228g de sol de cérium de concentration exprimée en CeO_2 de 80g/kg et ayant un rapport massique NO_3/CeO_2 . La durée de cette introduction simultanée est fixée à 10 minutes.

A l'issu de l'opération de dopage, on laisse le mélange réactionnel mûrir à 90°C après ajustement du pH à 9 pendant 30 minutes. Après refroidissement à 25°C, on obtient ainsi un sol de silice ayant une concentration en silice de 105g/kg.

On reprend ensuite les étapes 3 et 4 de l'exemple 8 pour obtenir un sol de silice concentré traité au cérium.

EXEMPLE 12: Sol de silice traité par dopage à l'aluminium

On reprend l'exemple 8 en modifiant la quatrième étape.

Le sol de silice transparent et ayant un pH de 8,5 et une concentration en silice de 15g/kg obtenu à l'issu de l'étape 3, est chauffé à 60°C. On y ajoute ensuite 50g d'une solution aqueuse d'aluminate de sodium de concentration en Al_2O_3 égale à 7% et de

rapport molaire Al/Na égale à 0,304. Le mélange est chauffé à 60°C pendant 12 minutes. Le sol est ensuite concentré à une concentration en silice de 160g/kg par évaporation sous vide à 60°C. La durée de l'opération est de 6 heures.

EXEMPLE 13: Sol de silice traité par dopage avec un polymère conducteur : la polyaniline

On reprend l'exemple 8 par modification de la troisième étape en amenant le pH final à 3 par l'ajout de résine cationique au lieu de 8,5. Le sol final ayant un pH égale à 3 et une concentration en silice de 15g/kg, est refroidi à 5°C. On y ajoute 3g de polyaniline sous une forte agitation. On ajoute ensuite 10g de persulfate d'ammonium et on laisse le mélange mûrir pendant 5 heures. Le sol est ensuite concentré à 150g/kg par évaporation sous vide à 50°C.

EXEMPLE COMPARATIF

Le tableau (I) ci-après montre les différences existant entre un sol de l'état de la technique et le sol selon l'invention. Ces différences sont caractérisées par la mesure de la conductivité, de la transmission de lumière, la viscosité et le diamètre des particules pour chacun des sols.

Sol	[SiO ₂] g/kg	pH	Conduc- tivité mS	Transmi- -ssion à 520nm	Viscosité MPa.s	Diamètre nm
Exemple 1	245	9	1,5	100	9	12
Exemple 2	220	9,5	1,4	100	8	12
Exemple 3	200	9,2	1,2	100	6	10
Exemple 4	250	9	1,5	100	7,5	14
Exemple 5	195	8,5	1,4	100	6	12

Exemple 6	260	9,5	2,1	100	9	12
Exemple 7	200	8,5	1,2	100	6	14
Exemple 9	245	9	1,5	98	6,8	12
Exemple 10	255	8,9	1,3	98	7	19
Exemple 11	210	8	1,2	96	6,5	20
Ludox*	300	9,5	4,50	80	37	22
Klebosol*	300	10,2	3,5	80	25	30

Tableau (I)

Les sols de l'état de la technique sont vendus sous les marques Ludox et Klebosol respectivement par les sociétés DU PONT et CLARIAN.

Comme on peut facilement le constater, le sol selon l'invention présente une très faible conductivité, une transmission de lumière maximale, et une viscosité nettement plus faible que les sols de l'état de la technique.

Par ailleurs, le diamètre moyen des particules du sol de l'invention est nettement inférieur à celui des particules des sols connus.

Test anticorrosion accéléré:

Ce test consiste à immerger à une température d'environ 25°C, une plaque d'acier ordinaire de surface de 20cm² et d'épaisseur 2mm dans 100ml d'eau de pluie ayant une composition constante. On mesure la transmission de l'eau à l'aide d'un photocolorimètre Metrom à 550nm de longueur d'onde et pour un trajet optique de 10cm en fonction du temps.

Les plaques d'acier sont au préalable dégraissées par lavage à l'acétone suivie d'un lavage à l'éthanol et d'un lavage à l'eau.

Les plaques sont ensuite immergées dans une solution d'hydroxyde de sodium 1M, puis rincées à l'eau déionisée et enfin immergées pendant 30 minutes dans le

sol selon l'invention dilué à 1% en silice par ajout d'eau et chauffé à 80°C.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau (II) ci-après.

5

Exemples	Transmission après 2 heures (%)	Transmission après 24 heures (%)	Transmission après 120 heures (%)
Non traité	0	0	0
LUDOX	20	0	0
Exemple 3	100	100	100
Exemple 7	100	100	90
Exemple 11	100	100	80

Tableau (II)

On s'aperçoit qu'une plaque d'acier traitée avec le sol selon l'invention donne une valeur de transmission moyenne à la lumière d'environ 96,67%. Les
10 valeurs de transmission montrent bien que la plaque d'acier traitée ne présente aucune trace de rouille.

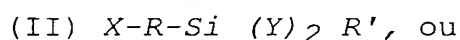
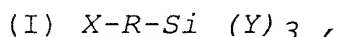
En effet, la présence de rouille trouble l'eau et ne permet donc pas d'obtenir une transmission de lumière d'aussi bonne qualité.

15 Par contre les très faibles valeurs de transmission de lumière de la plaque d'acier traitée avec le sol de l'état de la technique montrent bien que la plaque comprend de la rouille qui peut se présenter simplement sous forme de traces.

20 Bien entendu, l'invention n'est nullement limitée aux modes d'exécution décrits, qui n'ont été donnés qu'à titre d'exemple. En particulier, elle comprend tous les moyens constituant des équivalents techniques des moyens décrits ainsi que leurs combinaisons, si
25 celles-ci sont exécutées selon l'esprit de l'invention.

REVENDICATIONS

1. Sol de silice, comprenant des nanoparticules de silice d'une taille moyenne comprise entre 3 et 50 nm, traité en surface par greffage et/ou par adsorption d'au moins une molécule organique, et/ou par dopage avec au moins un agent dopant, caractérisé en ce que la molécule organique est choisie parmi les amines, les polyamines, les amines quaternaires, les amino silanes, les silanes, les phosphonates, les diamines, les polyamines, les polyacrylates, les acides, les diacides, les triacides, les polyacides, les hydroxy-acides organiques, les polyvinylalcools, le polyoxyéthylène, les polymères conducteurs, les dérivés de silanes de formules générales suivantes :



Où,

- X est un groupement choisi parmi les groupements vinyl, méthacrylate, méthyl, phosphate, proton, quand R est une chaîne carbonée du type $-(CH_2-)_n$ - où n est un entier compris entre 1 et 20,

- X est un groupement choisi par les groupements amines, époxy, polysulfure, mercapto quand R est une chaîne carbonée du type $-(CH_2-)_n$ - où n est égale à 19 ou 20,

- R'R'' sont indépendamment l'un de l'autre choisis parmi un proton, un hydroxyde, un ester, un éther ou une chaîne hydrocarbonée du type $-(CH_2-)_n$ - où n est un entier compris entre 1 et 20,

et les mélanges de tous ces constituants, les dites nanoparticules étant présentes en une

concentration supérieure ou égale à 5% et de préférence supérieure ou égale à 10%.

2. Sol selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'agent dopant se présente sous forme
5 d'inclusion ou de solution solide, et est choisi parmi les sels de cations monovalents, de cations divalents, de cations trivalents, de cations quadrivalents sous leur forme chlorure, nitrate, sulfate, phosphate, phosphonate, silicate, hydroxyde, oxyde, acétate ou
10 gluconate, et leurs mélanges.

3. Sol selon la revendication 1, caractérisé en ce que la phase liquide comprend des anions et des cations libres en une concentration inférieure ou égale à 0,05 mol/l, et de préférence inférieure ou égale à
15 0,005 mol/l.

4. Sol selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le pH est compris entre 3 et 11.

5. Sol selon l'une des revendications
20 précédentes, caractérisé en ce qu'il possède une translucidité définie par une transmission de lumière comprise entre 400 à 650 nm, supérieure ou égale à 95%, et de préférence supérieure ou égale à 98%.

6. Sol selon l'une des revendications
25 précédentes, caractérisé en ce qu'il possède une conductivité, mesurée à une concentration de 10% de silice, allant de 100 à 500 μ S/cm.

7. Sol selon l'une des revendications
30 précédentes, caractérisé en ce que la concentration en silice est comprise entre 1 et 300 g/l.

8. Pigment anticorrosion comprenant au moins un sol de silice tel que défini selon l'une des revendications 1 à 7.

9. Composition comprenant au moins un sol de silice tel que défini selon l'une des revendications 1 à 7 et au moins un additif choisi parmi les latex, les alkylsiliconates, les polymères hydrosolubles, les tensioactifs, les émulsions de polymères, les résines polymériques, les polyols et les copolymères.

10. Composition selon la revendication 9, caractérisée en ce que le sol est présent en une quantité allant de 0,01 à 5% en poids par rapport au poids total de la composition.

11. Composition selon la revendication 9, caractérisée en ce que l'additif est présent en une quantité allant de 0,01 à 10% en poids par rapport au poids total de la composition.

12. Procédé de traitement de surface du sol tel que défini selon l'une des revendications 1 à 7 consistant :

- à fabriquer un pied de cuve par l'ajout de silicates, d'eau et d'acide à une température allant de 20° à 95°C pour obtenir des particules de silice,

- à ajouter, sur lesdites particules de silices, de la silice sous forme de silicate, et au moins un agent acidifiant pour augmenter la concentration en silice et la taille des particules de silice,

- à filtrer puis à laver les particules de silice obtenues en maintenant le pH constant entre 8 et 10, par l'ajout simultané d'une résine cationique et d'une résine anionique ;

- à concentrer le sol obtenu par évaporation sous vide ou par ultrafiltration, puis à effectuer le traitement de surface du sol par greffage et/ou par adsorption d'au moins une molécule organique, ou encore par dépôt de particules de sels métalliques.

13. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce qu'on ajoute, avant la fin de la seconde étape, au moins un agent dopant, sous forme d'inclusion ou de solution solide, choisi parmi les
5 sels de cations monovalents, de cations divalents, de cations trivalents, de cations quadrivalents sous leur forme chlorure, nitrate, sulfate, phosphate, phosphonate, silicate, hydroxyde, oxyde, acétate ou gluconate, et leurs mélanges.

10 14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que l'agent dopant est choisi parmi les hydroxydes de calcium, l'hydroxyde de magnésium, le sulfate d'aluminium, le sulfate de zinc, le sulfate de calcium, le nitrate de cérium, l'oxyde de cérium,
15 l'aluminate de sodium, le zincate de sodium, le phosphate de sodium, le phosphonate, et leurs mélanges.

15. Procédé selon l'une des revendications 13 ou 14, caractérisé en ce que l'agent dopant est introduit dans la dernière phase d'addition de l'acide.

20 16. Procédé selon l'une des revendications 13 à 15, caractérisé en ce que l'agent dopant est introduit à un pH supérieur à 8 et de préférence à un pH supérieur à 10.

25 17. Procédé selon l'une des revendications 13 à 16, caractérisé en ce que l'agent dopant est présent en une quantité inférieure à 10% en poids par rapport au poids total de la silice.

30 18. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que la molécule organique est choisie parmi les amines, les polyamines, les amines quaternaires, les amino silanes, les silanes, les phosphonates, les diamines, les polyamines, les polyacrylates, les acides, les diacides, les triacides, les polyacides, les hydroxy-acides organiques, les

polyvinylalcools, les polyoxyéthylènes, les polymères conducteurs et les mélanges de ces constituants.

19. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que le traitement de surface du sol de silice, par greffage ou par adsorption, est compris entre 0,1 et 50%, et de préférence entre 0,1 et 5%.

20. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que la molécule organique est choisie parmi les dérivés de silanes de formules générales.

(I) $X-R-Si(Y)_3$,

(II) $X-R-Si(Y)_2R'$, ou

(III) $X-R-Si(R'R'')Y$

Où, X est un groupement choisi parmi les groupements amine, hydroxyde, époxy, vinyl, polysulfure, méthacrylate, méthyl, fluorure, mercapto, phosphate, proton,

Y est un groupement choisi parmi les groupements éthoxy, méthoxy, chloro ;

R est une chaîne carbonée du type $-(CH_2-)_n$ - où n est un entier compris entre 1 et 20,

R' et R'' sont indépendamment l'un de l'autre choisis parmi un proton, un hydroxyde, un ester, un éther ou une chaîne hydrocarbonée du type $-(CH_2-)_n$ - où n est un entier compris entre 1 et 20,

21. Utilisation du sol tel que défini selon l'une des revendications 1 à 7 comme agent anticorrosion.

22. Utilisation selon la revendication 21, caractérisée en ce que le sol est un agent anticorrosion du métal.

23. Utilisation du sol tel que défini selon l'une des revendications 1 à 7 comme initiateur d'adhésion destiné à faciliter l'adhésion d'une couche de polymère ou minérale sur un support.

24. Utilisation du sol tel que défini selon l'une des revendications 1 à 7 comme matière première pour obtenir des membranes minérales.

5 25. Utilisation du sol tel que défini selon l'une des revendications 1 à 7 comme additif rhéologique dans les émulsions.

26. Utilisation du sol tel que défini selon l'une des revendications 1 à 7 comme charge renforçante dans les matières plastiques.

10 27. Utilisation du sol tel que défini selon l'une des revendications 1 à 7 comme additif présent dans des compositions agrochimiques redispersables.

28. Utilisation du sol tel que défini selon l'une des revendications 1 à 7 comme ingrédient dans des
15 matériaux céramiques destiné au domaine de l'optique et/ou de l'électronique.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 00/01286

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C09C1/30 C09D5/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C09C C09D C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EP0-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 689 300 A (BUNGER FRED LEE ET AL) 5 September 1972 (1972-09-05) the whole document ---	1,2,14, 26
X	US 5 888 290 A (ENGLE LORI P ET AL) 30 March 1999 (1999-03-30) column 3 -column 6; claims 1-11 ---	1,2
X	EP 0 306 862 A (DOW CORNING) 15 March 1989 (1989-03-15) the whole document ---	1
A	WO 91 07350 A (EKA NOBEL AB) 30 May 1991 (1991-05-30) the whole document --- -/--	1

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- * & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 September 2000

Date of mailing of the international search report

12/09/2000

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

LIBBERECHT, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 00/01286

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 376 172 A (TRIPP CARL P ET AL) 27 December 1994 (1994-12-27) the whole document -----	1,2,26
A	US 4 410 405 A (BERGNA HORACIO E) 18 October 1983 (1983-10-18) cited in the application the whole document -----	12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internal Application No

PCT/FR 00/01286

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3689300 A	05-09-1972	DE 2107085 A FR 2080547 A	04-11-1971 19-11-1971
US 5888290 A	30-03-1999	AU 704867 B AU 5964596 A CA 2225526 A EP 0837963 A JP 11509585 T WO 9700995 A	06-05-1999 22-01-1997 09-01-1997 29-04-1998 24-08-1999 09-01-1997
EP 0306862 A	15-03-1989	CA 1313104 A DE 3881797 A DE 3881797 T JP 1157414 A JP 1782249 C JP 4070254 B US 4950502 A US 5001183 A	26-01-1993 22-07-1993 04-11-1993 20-06-1989 13-08-1993 10-11-1992 21-08-1990 19-03-1991
WO 9107350 A	30-05-1991	SE 500387 C AT 107608 T AU 628692 B AU 6733490 A BR 9007822 A CA 2067506 A,C CN 1115817 A,B DE 69010210 D DE 69010210 T DK 491879 T EP 0491879 A ES 2055581 T FI 922056 A,B, JP 4505314 T JP 5009368 B KR 9505762 B LT 445 A,B LV 10227 A,B NO 921848 A NZ 235963 A PT 95849 A,B SE 8903753 A RU 2068809 C US 5643414 A US 5368833 A	13-06-1994 15-07-1994 17-09-1992 13-06-1991 01-09-1992 09-05-1991 31-01-1996 28-07-1994 13-10-1994 07-11-1994 01-07-1992 16-08-1994 06-05-1992 17-09-1992 04-02-1993 30-05-1995 25-10-1994 20-10-1994 11-05-1992 26-05-1992 13-09-1991 10-05-1991 10-11-1996 01-07-1997 29-11-1994
US 5376172 A	27-12-1994	NONE	
US 4410405 A	18-10-1983	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demar nternationale No

PCT/FR 00/01286

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C09C1/30 C09D5/08

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C09C C09D C01B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 3 689 300 A (BUNGER FRED LEE ET AL) 5 septembre 1972 (1972-09-05) le document en entier ---	1,2,14, 26
X	US 5 888 290 A (ENGLE LORI P ET AL) 30 mars 1999 (1999-03-30) colonne 3 -colonne 6; revendications 1-11 ---	1,2
X	EP 0 306 862 A (DOW CORNING) 15 mars 1989 (1989-03-15) le document en entier ---	1
A	WO 91 07350 A (EKA NOBEL AB) 30 mai 1991 (1991-05-30) le document en entier ---	1
-/--		

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

5 septembre 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

12/09/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

LIBBERECHT, E

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR 00/01286

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 5 376 172 A (TRIPP CARL P ET AL) 27 décembre 1994 (1994-12-27) le document en entier ---	1,2,26
A	US 4 410 405 A (BERGNA HORACIO E) 18 octobre 1983 (1983-10-18) cité dans la demande le document en entier -----	12

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR 00/01286

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 3689300 A	05-09-1972	DE 2107085 A FR 2080547 A	04-11-1971 19-11-1971
US 5888290 A	30-03-1999	AU 704867 B AU 5964596 A CA 2225526 A EP 0837963 A JP 11509585 T WO 9700995 A	06-05-1999 22-01-1997 09-01-1997 29-04-1998 24-08-1999 09-01-1997
EP 0306862 A	15-03-1989	CA 1313104 A DE 3881797 A DE 3881797 T JP 1157414 A JP 1782249 C JP 4070254 B US 4950502 A US 5001183 A	26-01-1993 22-07-1993 04-11-1993 20-06-1989 13-08-1993 10-11-1992 21-08-1990 19-03-1991
WO 9107350 A	30-05-1991	SE 500387 C AT 107608 T AU 628692 B AU 6733490 A BR 9007822 A CA 2067506 A,C CN 1115817 A,B DE 69010210 D DE 69010210 T DK 491879 T EP 0491879 A ES 2055581 T FI 922056 A,B, JP 4505314 T JP 5009368 B KR 9505762 B LT 445 A,B LV 10227 A,B NO 921848 A NZ 235963 A PT 95849 A,B SE 8903753 A RU 2068809 C US 5643414 A US 5368833 A	13-06-1994 15-07-1994 17-09-1992 13-06-1991 01-09-1992 09-05-1991 31-01-1996 28-07-1994 13-10-1994 07-11-1994 01-07-1992 16-08-1994 06-05-1992 17-09-1992 04-02-1993 30-05-1995 25-10-1994 20-10-1994 11-05-1992 26-05-1992 13-09-1991 10-05-1991 10-11-1996 01-07-1997 29-11-1994
US 5376172 A	27-12-1994	AUCUN	
US 4410405 A	18-10-1983	AUCUN	